

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-236464

(43)Date of publication of application : 25.11.1985

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 59-093647

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CORP RES & DEV LTD
FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 10.05.1984

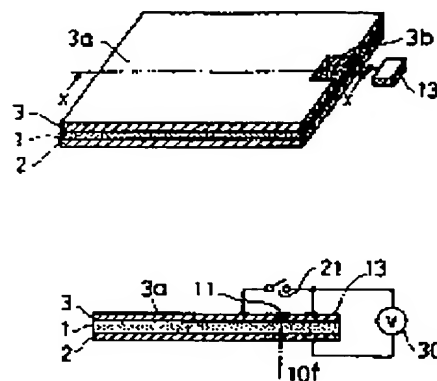
(72)Inventor : NOMOTO HIDEYUKI
SAKURAI MASAHIRO

(54) MONITORING METHOD OF ELECTROLYTE RETAINING AMOUNT OF FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To monitor electrolyte retaining amount in a matrix layer by electrically separating a part of either layer of electrode layers between which a matrix layer is placed from the main layer, and measuring voltage of a partial cell containing the separated electrode layer.

CONSTITUTION: A matrix layer 1 retaining electrolyte is arranged between electrode layers 2 and 3 to which reaction gases are supplied to generate power to form a fuel cell. A part 13 of the electrode layer 3 is electrically separated from remaining layer 3a. A switch 21 is connected between the remaining part 3a and the separated part 13. A partial cell is formed by the separated part 13 and the electrode layer 2, and voltage of the partial cell 10 is measured with a volt meter 30. From the voltage value measured with the switch 21 opened, electrolyte retaining amount in the matrix layer 1 can easily estimated. Therefore, electrolyte is properly supplied.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)Japanese Patent Office (JP)
(12)PATENT LAID-OPEN GAZETTE(A)

(11)Patent Application Laid-Open No.
1985-236464

(43) Date Laid-Open: November 25, 1992

(51)Int. Cl. 4 ID Code Patent Office Control No.
H01M 8/02 M-7623-5H

Request for examination: Not made
No. of claim: 1 (8 pages in total)

(54) Title of Invention: Monitoring method of electrolyte retaining amount of fuel
battery

(21) Application No.: 1984-93647

(22) Date of Application: May 10, 1984

(72) Inventor: Hideyuki Nomoto

c/o Fuji Electric General Research Co., Ltd.
2-1, Nagasaka 2-chome, Yokosuka-shi

(72) Inventor: Masahiro Sakurai

c/o Fuji Electric General Research Co., Ltd.
2-1, Nagasaka 2-chome, Yokosuka-shi

(72) Applicant: Fuji Electric General Research Co., Ltd

2-1, Nagasaka 2-chome, Yokosuka-shi

(71) Applicant: Fuji Electric Co., Ltd.

1-1, Tanabe Shinden, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi

(74) Agent: Iwao Yamaguchi, Patent Attorney

Specification

1. Title of Invention

MONITORING METHOD OF ELECTROLYTE RETAINING AMOUNT OF FUEL
BATTERY

2. Scope of Claim

Claim 1. A monitoring method of an electrolyte retaining amount of a fuel battery, for monitoring an amount of the electrolyte retained within a matrix layer retaining the electrolyte in the fuel battery in which electrode layers being in contact with both surfaces of the matrix layer so as to be supplied a reaction gas, thereby serving a power generating operation, characterized in that one part within at least one electrode surface of said both electrode layers gripping the matrix layer therebetween is constructed so as to be electrically separated from the residual parts within said electrode surface, the battery is always operated in a state in which said both parts are connected to each other by an opening and closing means capable of connecting and disconnecting said separate portion and the residual portions with respect to each other, and a battery electric voltage of a partial battery including the separate portion is measured in a state of separating both of the parts from each other, whereby an amount of the electrolyte within the matrix layer is estimated on the basis of said measured electric voltage value.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-236464

⑬ Int. Cl.

H 01 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

M-7623-5H

⑭ 公開

昭和60年(1985)11月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池の電解質保持量監視方法

⑯ 特 願 昭59-93647

⑰ 出 願 昭59(1984)5月10日

⑱ 発 明 者 野 元 秀 幸 横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機総合研究所内

⑲ 発 明 者 桜 井 正 博 横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機総合研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社 富士電機総合研究所 横須賀市長坂2丁目2番1号

㉑ 出 願 人 富士電機株式会社 川崎市川崎区田辺新田1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 山口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 燃料電池の電解質保持量監視方法

2. 特許請求の範囲

1) 電解質を保持するマトリックス層の両面に接して反応ガスの供給を受けて発電作用を営む電極層をそれぞれ配してなる燃料電池の前記マトリックス層内に保持された電解質の量を監視する方法であって、マトリックス層を挟む前記両電極層の少なくとも一方の電極面内の一部分を該電極面内の残余部分から電気的に分離して構成し、該分離部分と残余部分とを相互に接続、切り離し可能な開閉手段により該两部分を相互接続した状態で電池を常時運転し、两部分を相互に切り離した状態で分離部分を含む部分電池の電池電圧を測定して該測定電圧値からマトリックス層内の電解質量を推定しうるようにしたことを特徴とする燃料電池の電解質保持量監視方法。

2) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、部分電池の電池電圧として開路電圧が測定されることを特徴とする燃料電池の電解質保持量監視方

法。

3) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、電極面内の分離部分が該面内におけるマトリックス層への電解質の補給点の反対側の部分に設けられることを特徴とする燃料電池の電解質保持量監視方法。

3. 発明の詳細な説明

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解質を保持するマトリックス層の両面に接して反応ガスの供給を受けて発電作用を営む電極層が配されたいわゆるマトリックス形燃料電池への電解質補給が必要な時期を知るために、マトリックス層内に保持された電解質の量を間欠的に監視する方法に関する。

【従来技術とその問題点】

上記の種類の燃料電池、とくに電解質として酸を用い、燃料ガスとしては水素または天然ガスを改質して得られる改質ガスを用い、酸化ガスとして空気または酸素を用いるマトリックス形燃料電池は、近い将来に実用化ないしは商業化が有望

な大容量燃料電池として顧目されている。公知のようにこの種の燃料電池では電解質を保持するマトリックス層は多孔質の電気絶縁性の薄いシートであってその多孔度や孔径に種々の工夫がなされ、電解質はこのマトリックス層内の空孔部を完全に満たすようにして保持されている。このマトリックス層に接して配設される燃料ガス電極層と酸化ガス電極層とはいずれもガス透過性ないしはガス拡散性であって、従って電池の運転状態ではマトリックス層内に保持される電解質はこれらの電極層のマトリックス層に接する部分にも浸出しており、この浸出電解質と電極層内を透過ないしは拡散して来る反応ガスとしての燃料ガスまたは酸化ガスとが電気化学的に反応して発電作用を営む。

マトリックス層はこのような電気化学反応に必要な電解質を保持しておいて電極層に供給する役目を果たすほか、燃料ガスと酸化ガスとが混触しないように両反応ガスを互いに分離しておく重要な役目をも兼ねている。すなわち、反応ガスが万一ガス透過性の電極層を突き抜けてしまっても、

水分とともに電極層から持ち出されて行く傾向があり、長期の運転時間中にマトリックス層内に最初保持されていた電解質の量がゆるやかに減少して行くことになる。もちろん、このような場合にも電解質をマトリックス層に補給してやれば、電池は正常な状態に復帰する。

一方、電極層内では電解質と反応ガスとが共存する状態で始めて正常な発電作用が営まれるのであるから、電解質の量が過剰であると電解質が電極層に過剰に浸出して反応ガスを追い出してしまふことになり、発電作用に支障が生じてくるので、あらかじめ過剰な電解質をマトリックス層に保持させておくことも好ましくない。もちろん、電極層に過剰に浸出した電解質は反応生成水の蒸発とともに比較的速やかに電極層から飛散して行く傾向があり、この意味では電極層は自己調節作用を有するが、これでは電解質の消費量が増えるほか飛散電解質によって電池の付属配管系に腐食等の問題が生じる。

以上のように、マトリックス層内に保持されて

マトリックス層内に満たされている電解質によりさらに反対側にまで透過ないしは拡散することが防止される。電極層外で燃料ガスと酸化ガスとが混触すると、発電作用に寄与しない余分な燃焼反応が生じ、あるいは爆鳴気が形成されて最層の場合は爆発を生じることにもなりかねないので、このマトリックス層の両反応ガスの分離機能は、電池の高効率を維持する上でも、電池の安全運転を保障する上でも、極めて重要な機能である。

ところで、電極層内では前述の電気化学反応によって反応生成物、ふつうは水が生成され、電解質がこれによって希釈される。この希釈により電解質を含む電解液量は当然増加してそのままでは発電作用の継続とともに電解液量がどんどん増えてしまうことになるので、反応生成水をその発生した分だけ反応ガス中に蒸発させてやらねばならない。このため、反応ガスは電極層内で消費されるよりは余分に、ふつうはその数倍の量が電極層表面に流されて反応生成水の蒸発が促進される。しかし、この際微量ずつではあるが電解質が蒸発

している電解質量を管理して正しい時期に電解質を補給してやることは電池の運転性能を維持し安全運転を確保するために非常に重要な事項であるにかかわらず、なに分マトリックス層が積層電池体の内部に存在するために、電解質量を測定できる便利な手段がなく、マトリックス層内に電解質が適正量保持されているかどうか、また電解質をいつ補給すればよいのかを知る実用的な方法の開発が要望されている。

【発明の目的】

上述のような事情から、本発明は比較的簡単な手段で頭記の種類の燃料電池のマトリックス層内に保持されている電解質の量を監視して、適切な時期に電解質を電池に補給できるようにすることにより、燃料電池の運転性能の維持と運転信頼性の確保に資することを目的とする。

【発明の要点】

本発明方法によれば、この目的は、冒頭記載の形式の燃料電池において、マトリックス層を挟む両電極層の少なくとも一方の電極面内の一部分を

該電極面内の残余部分から電氣的に分離して構成し、該分離部分と残余部分とを相互に接続、切り離し可能な開閉手段により該两部分を相互接続した状態で電池を常時運転し、两部分を相互に切り離れた状態で分離部分を含む部分電池の電池電圧を測定して該測定電圧値からマトリックス層内の電解質量を推定しうるようにすることによって達成される。

第1図および第2図は上記本発明の構成上の原理を示すもので、第1図には1個の単電池のマトリックス層1とその両面にそれぞれ接して配され、反応ガスの供給を反マトリックス層側から受けて発電作用を営む電極層としての燃料ガス電極層2と酸化ガス電極層3とが電池から取り出された状態で示されている。該両電極層2、3の一方の図では上方の酸化ガス電極層3の電極面内の一部は、分離部分13として図では3bで示された欠所に接連の分離層により残余部分3aとは電氣的に分離して嵌め込まれる。第2図(a)にはこの分離部分13が嵌め込まれた状態の第1図のX-X矢視断面が示さ

れている。同(a)図にはこの分離部分13と残余部分3aとを相互接続する開閉手段としてのスイッチ21と両者を相互絶縁する分離層11とが略示的に示されている。このスイッチ21は電池の運転中は常時閉じられているが、マトリックス層1内の電解質の量を推定するために、分離部分13の電圧を測定するときには図示のように開かれて、該分離部分13とこれに対応する燃料ガス電極層2によって形成される部分電池10の電圧Vが電圧測定手段30によって測定される。なお、この分離電極層部分13と対応する部分としては、燃料ガス電極層2のかわりにマトリックス層1であってもよく、この場合は部分電池はマトリックス層と該マトリックス層を挟む二つの電極層の内の一方とで形成されるいわば片電池として構成されることになる。

以上の部分電池の電池電圧の測定によりマトリックス層1内の電解質の量を推定できる理由を第3図および第4図を参照しながら説明する。第3図のグラフの横軸は電池の運転経過時間tであり、同図(a)の縦軸は電池電圧Vを、同図(b)の縦軸は両

電極間の反応ガスの濡れ量Qの相対拡大値を示している。また、同図(a)の2本のカーブの内V₀は電池の開路電圧すなわち負荷電流がないときの電池の起電力を、V_Iは電池が定格負荷時にあるときの電池の出力電圧を示している(なお、両電圧とも傾向を明らかにするために拡大して示されている)。同(a)、(b)両図からわかるように、電池が時刻t₁で運転開始された後に時間が経過するとともに電解質の減少につれて漸次濡れ量Qが増加すると、これに応じてとくに開路電圧が低下する傾向が明らかに認められる。この試験においては時刻t₁に電解質が電池に補給されたので、図からわかるように濡れ量Q、電池電圧Vとも電解質の補給により顕著な回復を示している。またこの図からわかるように、電池が定格負荷時にある条件での電池電圧の電解質の減少に基づく降下は比較的小であって、前述の部分電池の電圧測定は該部分電池を無負荷状態にしたときの開路電圧を測定するのが電解質の量の推定に有利であるといえる。なお、前述の開路電圧V₀の値は運転開始時刻t₀において単セル

あたり約1ボルトであり、電解質補給時刻t₁の直前で約0.7ボルトであるから、両値の差0.3ボルトの値を正確に測定する上での困難はない。

一方、第4図は燃料電池の分極特性を燃料ガス電極層と酸化ガス電極層とを分離して測定した結果を示すもので、横軸は電池の負荷状況を電極の単位面積あたりの電流密度*i*であり、縦軸は電極層の電位Eを無負荷時の燃料ガス電極層の電位をゼロとして示してあり、カーブE_aは酸化ガス電極層の電位を、カーブE_fは燃料ガス電極層の電位を示している。この図からわかるように酸化ガス電極層の方の方が燃料ガス電極層の方に分極に比べて大きく、とくに軽負荷時の分極電圧の増大が酸化ガス電極層において著しい。このような原因から電解質の量の減少に基づく電池電圧の低下傾向も、負荷時、軽負荷時を避けて酸化ガス電極層側の起電力低下が主因であり、従って本発明方法においては分離部分13を酸化ガス電極層3側に設けるのが有利である。

なお、第2図(b)は分離部分12,13を燃料、酸化

両ガス電極層2、3に設けて電池電圧測定用のスイッチ21、22を設けた場合、第2図(向)はさらにマトリックス層1にも分離部分1aを設けた場合の本発明方法の構成原理を例示したものである。

【発明の実施例】

以下本発明実施例を図を参照しながら詳しく説明する。第5図および第6図は本発明方法をいわゆるリブ付き電極基板構造の燃料電池に実施する際の電池の構成を示すもので、第5図には電極層部のみが部分斜視図で、第6図には単電池が縦断面図で示されている。この例における電極層部は、第5図に示すように複数個の反応ガス供給用の溝3eを備えた透気性の電極基板3dと、図ではその下面に設けられたガス拡散性で電気化学的活性物質を含む活性層3cとからなっており、前述の第1図に対応して電極層の分離部分13が酸化ガス電極層側に設けられたものである。前述の欠所3bは、従って電極基板3dと活性層3cの双方について設けられており、これに対応して分離部分13も電極基板3dと活性層3cとからなっており、かつその溝13e

も分離部分13が欠所3bに納められたとき、残余部分3aの溝3eと連続するように設けられている。また、分離部分13の左方の山部13fの幅は、残余部分3aの溝間の山部3fの幅の半分になっており、第6図のように組立てられたとき部分電池10における溝13eの位置が残余部分の溝3eの位置とほぼ均等になるように配慮されている。

単電池の組立状態を示す第6図には、この酸化ガス電極層部のほかにその下方のマトリックス層1と、および酸化ガス側と同様に活性層2cと電極板2dとからなり、ただし分離部分が設けられていない燃料ガス電極層分離部2とが示されており、該両電極層部2、3を上下から挟む非透気性の平坦なセパレータ板も示されている。実際の燃料電池は、公知のように図示の単電池の上下方向に多数積層された積層体として構成されるが、本発明の実施に必要な部分電池は該積層体中に1個ないしは要所に分布して少数個作り込むことでよい。酸化ガス、例えば空気Aは該積層体の図の前後の側面から溝3e、13eに流通され、電極基板3d、13dの

内部を透気して酸化ガス側の活性層3c、13cに達する。同様に燃料ガスFは積層体の図の左右の側面から溝2eに入り、電極基板2d内を透気して燃料ガス側の活性層2cに達する。

同図には、マトリックス層1への電解質補給手段40が電極基板3dの部分電池10とは反対側の図の左方に示されており、図示のように基板3dに設けられた凹所として形成された電解質溜まり41に電池の側面からこの電解質溜まり41に開口する電解質補給管42を介して電解質を注入できるようになっている。この電解質溜まり41はその底の連通孔44を介してマトリックス層1に連通しており、補給時に電解質溜まり41に注入された電解質はこの連通孔44を補給点として多孔性のマトリックス層1の各部分に広がる。従ってこの補給点から離れた位置のマトリックス層部分が電極層面内で最も早く電解質の不足を来しやすく、図示のように電解質補給点から最も離れた位置に部分電池10を作り込むことにより電解質の不足を早期に検出することができる。

分離部分13の電池への組み込み時には、分離層11を第5図に示した分離部分13の三つの嵌め込み側面を取り囲むように該側面と残余部分3aとの間に介挿する。この分離層は電解質に対して耐久性のあるふっ素樹脂のシートでよく、あるいはばて状の同樹脂を利用してもよい。またその上面が導電性のセパレータ板4に接触して残余部分3aと電気接続されないよう、上面に絶縁板14を置いた後にセパレータ板4を積層する。さらに、この例のように部分電池10を電池の周縁部に設ける場合には、電極基板13d内の反応ガスの透気の形態が残余部分3a内におけると均等になるように、第5図に例示するようにその周縁部を不透気部13hとして構成するのがよい。

電気的な測定手段としては、分離部分13の側面からリード31を第6図に示すように立て込み等の手段で引き出すとともに、残余部3dからのリード32はそれと同電位の上方のセパレータ板4から、また対向する燃料ガス電極2側からのリード33も同様に下方のセパレータ板4から引き出す。これ

らのリード31~33は図示されていない電池積層体側面に取付けられるマニホールド蓋を絶縁的にかつ気密に貫通して電池外に引き出され、該電池外において開閉スイッチ21がリード31、32間に接続され、リード31、33間の電池電圧Vが測定される。なお、第5図に示すように電極蓋板3d、13dの電池の側面となる周縁部にはシール層3e、13eが設けられて反応ガスの電池側面への漏出が防止され、同様にマトリックス層1の周縁部にもパッキン1bが設けられて電解質の電池側面への漏出が防止される。

第7図は本発明方法をいわゆるリブ付きセパレータ構造の燃料電池に実施する際の電池の構成を示すもので、単電池の要部が縦断面図で示されている。また、図示の例では電極層2、3の分離部分12、13は燃料ガス、酸化ガス双方の側に設けられていて、それぞれ残余部分とは分離層11、11を介して隔てられている。非透気性のセパレータ4はその両面に互いに直交する多数の溝4a、4bを備えており、燃料ガスFと酸化ガスAとはそれぞれ

この溝4a、4bから燃料ガス電極層2とその分離部分12および酸化ガス電極層3とその分離部分13に供給される。電極層の分離部分12、13はセパレータ4からは絶縁板14によって電気的に絶縁されており、さらに電池の周縁部側においてはこの絶縁板14と分離部分12、13の間には板状のリード31、34が介挿されていて分離部分12、13の電位が電池の側面へ導出されている。電極層2、3の残余部分の電位はこれと導電的に接触している導電性のセパレータ4から導出できるので、図示のように残余部分12、13の上下のセパレータ4、4の電池側面に例えば立て込まれたリード32、33が設けられる。開閉手段としてのスイッチ21、22はそれぞれこれらのリード31、32および33、34間を電池の運転時には相互接続するが、電解質保持量の監視のための測定時には図示のように開かれて、リード31、34間の電圧が部分電池10の電池電圧Vとして測定される。なお、この場合の電極層2、3はマトリックス層1とともに周縁部を共通のシール層で囲まれた電池の積層単位体として構成される

られる。

本発明方法の実施に際しての電気的な測定回路例が第9図に示されており、これは第2図(a)、(b)の部分電池10の配設例に対応するものである。この図では互いに直列接続された単電池が100、101、102で示されており、この内の単電池100に部分電池10が設けられている。開閉手段としてのスイッチ21、22は前述のように電池の運転中は常時閉とされるので部分電池10も単電池100の一部として発電作用を営んでおり、これによって部分電池10のマトリックス層内の電解質の保持状態が単電池100、101、102内におけると同じ状態に置かれる。測定開始に当たっては、燃料電池の運転を停止する必要は全くなく、単にスイッチ21、22を開いて前述のリード31、34間の部分電池10の電池電圧Vを電圧計35によって測定することによい。この電池電圧としては、前述のように開路電圧 V_0 、すなわち部分電池10に単に電圧計35を接続した状態での電圧V₀を測定するのがマトリックス層内の電解質の保持状態を鋭敏に知る上で有利である。し

ことが多いので、前述の分離層11もこの単位体の中に作り込んでおくのがよい。分離層11は耐腐蝕性をもつふっ素樹脂系のシートでよく、同樹脂系の接着剤を用いて前述のシール層1bの成形時に電極層とマトリックス層に接着して単位体の中に作り込むことができる。

第8図は燃料電池の電極層面内にハッチング部で示された分離部分を設ける位置に関する若干の態様を例示するもので、電解質補給点44と反応ガス供給のための溝3eの配置も示されている。同図(a)の側では細溝状の電解質補給点44が配された電極面の左側とは反対側に部分電池10が配され、その中の溝13eは残余部の溝3eとは独立して設けられている。同図(b)の側では電解質補給点44、44が電極面内の対角線の隅部に2箇所設けられているので、部分電池10は面内の中央部を横切るように配されている。同図(c)の例では電解質補給点44が電極面内の一つの隅部に設けられており、部分電池10はこれから最も離れた対角線の他の隅部に配設され、その溝13eは残余部の溝3eと連続して設け

かし、電解質の保持状態が良好な場合の電池の開路起電力は1ボルトまたこれを若干上回ることがあり、この高い起電力状態をあまり長い間保持しておく、と、電極層とくに酸化ガス電極層側で酸化が進み、電極層内の活性物質の劣化ないしは腐食が生じる恐れもあるので、図では鎖線で接続関係を示された電池負荷としての高抵抗36と要すれば電流計37を接続して電池の発生電圧を危険限度内例えば0.9ボルト以下に抑さえておくことができる。また、電池のマニホールド外に導出されるリードの断線事故に備えて、高抵抗36をあらかじめマニホールド内で部分電池に並列接続しておくのも一法である。部分電池に軽負荷を掛けた状態での測定は、とくに酸化ガス電極層側の電圧を重視する場合には、前に第4図で説明した酸化ガス電極層側の分極状態を知る意味合いもあり、目的によっては開路電圧の測定よりも有利となることもある。

公知のように電池電圧は温度の関数であり、従って本発明方法の実施に当たって得られる測定値

の必要ありと判定される。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明方法は従来あまり適切な手段がなかった電解質補給が必要な時期を知るため、マトリックス形燃料電池内の電解質の保持量を監視する上で有効かつ実用的な方法を新しく提供するものである。本発明のこの目的上とくに有利な点は、監視時の測定のために電池の運転を停止ないし中断する必要が全くなく、むしろ中断をしない方が測定を正確に行えることであって、これによって燃料電池の運転経済上多大の利益が得られるとともに、監視測定をきめ細かく行なって電解質の保持量を経時的に正確に把握することができ、電池の運転信頼性を向上することができる。また、本発明方法における測定対象となる部分電池は、前述のように電極層面内の電解質補給点との関係において最も有利な位置に任意選択することができ、かつその面積も任意に選ぶことができるから、マトリックス層内の電解質の不足を電極層面内の全面に亘って監視をするよりも

も電池の運転温度の影響を受ける可能性はある。しかし、実用的な燃料電池はふつう定負荷状態で運転され、かつその冷却手段等も精密に温度制御されているので、電池の運転温度は変動がほとんどない。これに加えて、本発明方法では前述のように電気的測定のために電池の運転を中断する必要はないので、測定中の電池温度も周囲の単電池が全て運転状態にあるので、測定期間中の部分電池の温度の変動を考慮する必要はない。このような理由で、本発明方法の場合は測定値の温度補正をする必要は実際上ないが、運転条件により電池温度が変動しやすい場合には、部分電池の温度は公知の手段で測定して温度補正をすることができる。電池電圧の温度依存性は理論的にも実験的にも確立されており、温度補正に不確実な要素が混入するような危険は極めて少ない。

以上のようにして得られた電池電圧の測定値、あるいは場合によりその温度補正された補正後の測定値は、実験的に定められた電池電圧の下限値と比較され、これを下回ったときに電解質の補給

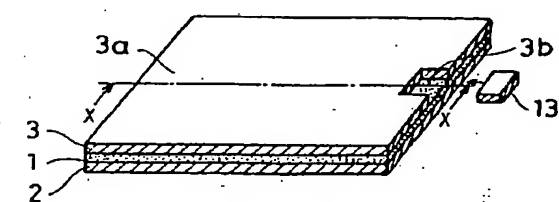
早期に知ることができる。

本発明方法の他の特徴は、上述の説明から容易にわかるように部分電池内の電極層の面積によっては測定値が本質的に変化しない点であって、これによって上述の部分電池の位置や面積を適切に選んで最も有用な情報を早く知ることができる利便が得られる。なお、本発明方法の原理は、当初に説明したように電解質の量が漸次減少した際、反応ガスとくに燃料ガスとしての水素がマトリックス層内を微量だが酸化ガス電極側に洩れてその起電力を低めることを利用したものであるが、かかる微量の漏れ水素分子は酸化ガス側のガス通路に出る前に必ず酸化ガス電極層を遇ってその発生起電力に影響を与えるので、検出もれを生じるようなことがないのはもちろん、酸化ガス側への燃料ガスの混入を微量分析して漏れを検出するよりも實際上の漏れに至らない前兆をより鋭敏に捉えることができ、従ってその検出時期が早い利点がある。

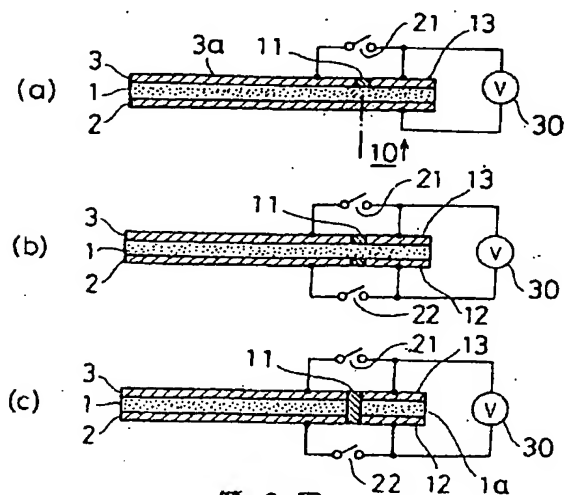
4. 図面の簡単な説明

図面はすべて本発明方法の内容を説明するためのものであり、第1図は本発明の構成原理を示すための部分電池を設けられた単電池内の要部の斜視図、第2図は部分電池の若干の基本構成例を示す単電池の要部の縦断面図、第3図は本発明方法の原理を説明するための電池電圧と反応ガス濃度との経時変化を示す運転試験結果のグラフ、第4図は同じく原理説明のための燃料ガス電極層と酸化ガス電極層との分極特性を示すグラフ、第5図および第6図は本発明方法をリブ付き電極基板構造の燃料電池に適用した実施例における部分電池の構成を示すもので、内第5図は電極層の要部の斜視図、第6図は単電池の縦断面図である。第7図は本発明方法をリブ付きセパレータ構造の燃料電池に適用した実施例における部分電池の構成を示す単電池の要部の縦断面図、第8図は部分電池の電極層面内の若干の配置例を示す配置図、第9図は本発明方法の実施のための電気的測定回路を示す回路図である。図において、

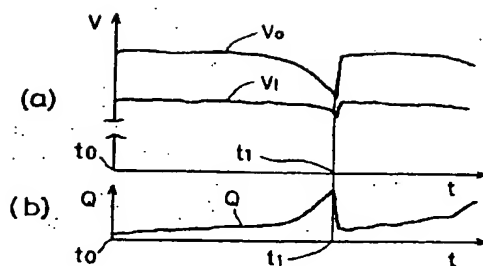
1 : マトリックス層、 2 : 燃料ガス電極層、



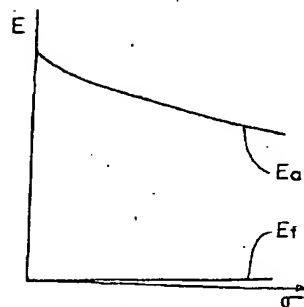
第1図



第2図



第3図



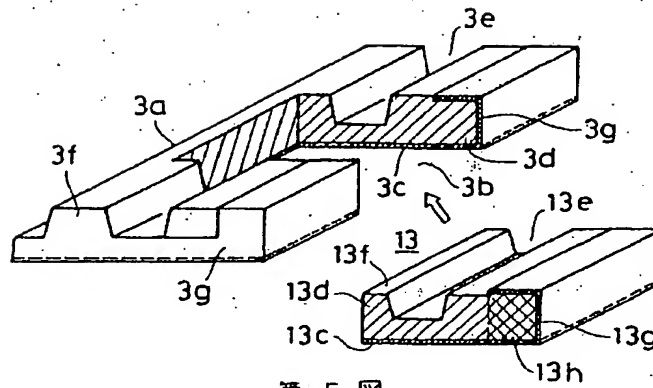
第4図

特開昭60-236464(7)

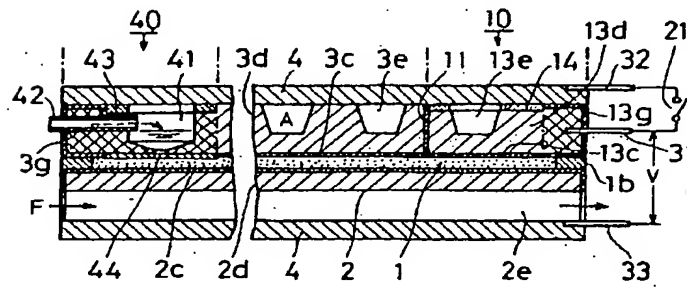
3 : 酸化ガス電極層、3a : 残余部分、4 : セパレータ、10 : 部分電池、11 : 分離部分を残余部分から分離する分離層、12、13 : 分離部分、20 : 開閉手段、21、22 : 開閉手段としてのスイッチ、30 : 電池電圧測定手段、31 : 電圧測定手段としての電圧計、40 : 電解質補給手段、44 : 電解質の補給点、A : 酸化ガスとしての空気、F : 燃料ガス、である。

STANDARD 10 17

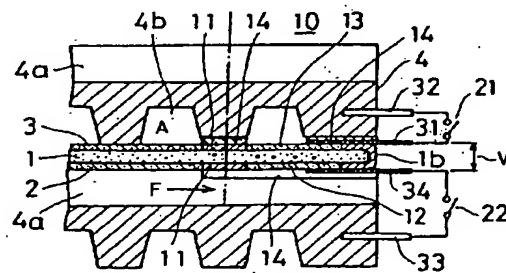




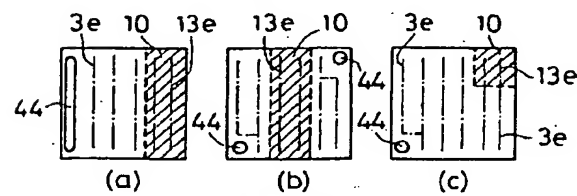
第 5 図



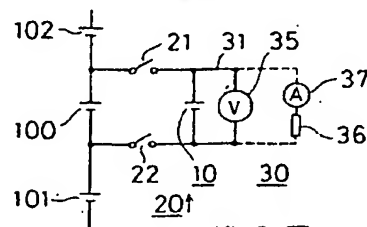
第 6 図



第 7 図



第 8 図



第 9 図

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-236464

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

M-7623-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池の電解質保持量監視方法

⑯ 特 願 昭59-93647

⑰ 出 願 昭59(1984)5月10日

⑱ 発 明 者 野 元 秀 幸 横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機総合研究所内

⑲ 発 明 者 桜 井 正 博 横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機総合研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社 富士電機総合研究所 横須賀市長坂2丁目2番1号

㉑ 出 願 人 富士電機株式会社 川崎市川崎区田辺新田1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 山口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 燃料電池の電解質保持量監視方法

2. 特許請求の範囲

1) 電解質を保持するマトリックス層の両面に接して反応ガスの供給を受けて発電作用を営む電極層をそれぞれ配してなる燃料電池の前記マトリックス層内に保持された電解質の量を監視する方法であって、マトリックス層を挟む前記両電極層の少なくとも一方の電極面内の一部分を該電極面内の残余部分から電気的に分離して構成し、該分離部分と残余部分とを相互に接続、切り離し可能な開閉手段により該両部分を相互接続した状態で電池を常時運転し、両部分を相互に切り離した状態で分離部分を含む部分電池の電池電圧を測定して該測定電圧値からマトリックス層内の電解質量を推定しようとしたことを特徴とする燃料電池の電解質保持量監視方法。

2) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、部分電池の電池電圧として開路電圧が測定されることを 徴とする燃料電池の電解質保持量監視方

法。

3) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、電極面内の分離部分が該面内におけるマトリックス層への電解質の補給点の反対側の部分に設けられることを特徴とする燃料電池の電解質保持量監視方法。

3. 発明の詳細な説明

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解質を保持するマトリックス層の両面に接して反応ガスの供給を受けて発電作用を営む電極層が配されたいわゆるマトリックス形燃料電池への電解質補給が必要な時期を知るために、マトリックス層内に保持された電解質の量を間欠的に監視する方法に関する。

【従来技術とその問題点】

上記の種類燃料電池、とくに電解質として磷酸を用い、燃料ガスとしては水素または天然ガスを改質して得られる改質ガスを用い、酸化ガスとして空気または酸素を用いるマトリックス形燃料電池は、近い将来に実用化ないしは商業化が有望

な大容量燃料電池として瞩目されている。公知のようにこの種の燃料電池では電解質を保持するマトリックス層は多孔質の電気絶性の薄いシートであってその多孔度や孔径に種々の工夫がなされ、電解質はこのマトリックス層内の空孔部を完全に満たすようにして保持されている。このマトリックス層に接して配設される燃料ガス電極層と酸化ガス電極層とはいずれもガス透過性ないしはガス拡散性であって、従って電池の運転状態ではマトリックス層内に保持される電解質はこれらの電極層のマトリックス層に接する部分にも浸出しており、この浸出電解質と電極層内を透過ないしは拡散して来る反応ガスとしての燃料ガスまたは酸化ガスとが電気化学的に反応して発電作用を営む。

マトリックス層はこのような電気化学反応に必要な電解質を保持しておいて電極層に供給する役目を果たすほか、燃料ガスと酸化ガスとが混触しないように両反応ガスを互いに分離しておく重要な役目をも兼ねている。すなわち、反応ガスが万一ガス透過性の電極層を突き抜けてしまっても、

マトリックス層内に満たされてい、電解質によりさらに反対側にまで透過ないしは拡散することが防止される。電極層外で燃料ガスと酸化ガスとが混触すると、発電作用に寄与しない余分な燃焼反応が生じ、あるいは爆発気形成されて最層の場合は爆発を生じることにもなりかねないので、このマトリックス層の両反応ガスの分離機能は、電池の高効率を維持する上でも、電池の安全運転を保証する上でも、極めて重要な機能である。

ところで、電極層内では前述の電気化学反応によって反応生成物、よつうは水が生成され、電解質がこれによって希釈される。この希釈により電解質を含む電解液量は当然増加してそのままでは発電作用の継続とともに電解液量がどんどん増えてしまうことになるので、反応生成水をその発生した分だけ反応ガス中に蒸発させてやらねばならない。このため、反応ガスは電極層内で消費されるよりは余分に、よつうはその数倍の量が電極層表面に流されて反応生成水の蒸発が促進される。しかし、この蒸散量ずつではあるが電解質が蒸発

水分とともに電極層から持ち出されて行く傾向があり、長期の運転時間中にマトリックス層内に最初保持されていた電解質の量がゆるやかに減少して行くことになる。もちろん、このような場合にも電解質をマトリックス層に補給してやれば、電池は正常な状態に復帰する。

一方、電極層内では電解質と反応ガスとが共存する状態で始めて正常な発電作用が営まれるのであるから、電解質の量が過剰であると電解質が電極層に過剰に浸出して反応ガスを追い出してしまふことになり、発電作用に支障が生じてくるので、あらかじめ過剰な電解質をマトリックス層に保持させておくことも好ましくない。もちろん、電極層に過剰に浸出した電解質は反応生成水の蒸発とともに比較的速やかに電極層から飛散して行く傾向があり、この意味では電極層は自己調節作用を有するが、これでは電解質の消費量が増えるほか飛散電解質によって電池の付属配管系に腐食等の問題が生じる。

以上のように、マトリックス層内に保持されて

いる電解質量を管理して正しい時期に電解質を補給してやることは電池の運転性能を維持し安全運転を確保するために非常に重要な事項であるにかかわらず、なに分マトリックス層が積層電池体の内部に存在するために、電解質量を測定できる便利な手段がなく、マトリックス層内に電解質が適正量保持されているかどうか、また電解質をいつ補給すればよいのかを知る実用的な方法の開発が要望されている。

【発明の目的】

上述のような事情から、本発明は比較的簡単な手段で頭記の種類の燃料電池のマトリックス層内に保持されている電解質の量を監視して、適切な時期に電解質を電池に補給できるようにすることにより、燃料電池の運転性能の維持と運転信頼性の確保に資することを目的とする。

【発明の要点】

本発明方法によれば、この目的は、冒頭記載の形式の燃料電池において、マトリックス層を挟む両電極層の少なくとも一方の電極面内の一部分を

該電極面内の残余部分から電気的に分離して構成し、該分離部分と残余部分とを相互に接続、切り離し可能な開閉手段により該两部分を相互接続した状態で電池を常時運転し、两部分を相互に切り離した状態で分離部分を含む部分電池の電池電圧を測定して該測定電圧値からマトリックス層内の電解質量を推定しようようにすることによって達成される。

第1図および第2図は上記本発明の構成上の原理を示すもので、第1図には1個の単電池のマトリックス層1とその両面にそれぞれ接して配され、反応ガスの供給を反マトリックス層側から受けて発電作用を営む電極層としての燃料ガス電極層2と酸化ガス電極層3とが電池から取り出された状態で示されている。該両電極層2、3の一方の図では上方の酸化ガス電極層3の電極面内の一部は、分離部分13として図では3bで示された欠所に後述の分離層により残余部分3aとは電気的に分離して嵌め込まれる。第2図(ハ)にはこの分離部分13が嵌め込まれた状態の第1図のX-X矢視断面が示さ

れている。同(ハ)図にはこの分離部分13と残余部分3aとを相互接続する開閉手段としてのスイッチ21と両者を相互絶縁する分離層11とが示的に示されている。このスイッチ21は電池の運転中は常時閉じられているが、マトリックス層1内の電解質の量を推定するために、分離部分13の電圧を測定するときには図示のように開かれて、該分離部分13とこれに対応する燃料ガス電極層2によって形成される部分電池10の電圧Vが電圧測定手段30によって測定される。なお、この分離電極層部分13と対応する部分としては、燃料ガス電極層2のかわりにマトリックス層1であってもよく、この場合は部分電池はマトリックス層と該マトリックス層を挟む二つの電極層の内的一方とで形成されるいわば片電池として構成されることになる。

以上の部分電池の電池電圧の測定によりマトリックス層1内の電解質の量を推定できる理由を第3図および第4図を参照しながら説明する。第3図のグラフの横軸は電池の運転経過時間tであり、同図(ハ)の縦軸は電池電圧Vを、同図(ハ)の縦軸は同

電極間の反応ガスの漏れ量Qの相対拡大値を示している。また、同図(ハ)の2本のカーブの内V₀は電池の開路電圧すなわち負荷電流がないときの電池の起電力を、V₁は電池が定格負荷時にあるときの電池の出力電圧を示している(なお、両電圧とも傾向を明らかにするために拡大して示されている)。(ハ)、(ハ)両図からわかるように、電池が時刻t₀で運転開始された後に時間が経過するとともに電解質の減少につれて漸次漏れ量Qが増加すると、これに応じてとくに開路電圧が低下する傾向が明らかに認められる。この試験においては時刻t₁に電解質が電池に補給されたので、図からわかるように漏れ量Q、電池電圧Vとも電解質の補給により顕著な回復を示している。またこの図からわかるように、電池が定格負荷時にある条件での電池電圧の電解質の減少に基づく降下は比較的小であって、前述の部分電池の電圧測定は該部分電池を無負荷状態にしたときの開路電圧を測定するのが電解質の量の推定に有利であるといえる。なお、前述の開路電圧V₀の値は運転開始時刻t₀において単セル

あたり約1ボルトであり、電解質補給時刻t₁の直前で約0.7ボルトであるから、両値の差0.3ボルトの値を正確に測定する上での困難はない。

一方、第4図は燃料電池の分極特性を燃料ガス電極層と酸化ガス電極層とを分離して測定した結果を示すもので、横軸は電池の負荷状況を電極の単位面積あたりの電流密度jであり、縦軸は電極層の電位Eを無負荷時の燃料ガス電極層の電位をゼロとして示してあり、カーブ8aは酸化ガス電極層の電位を、カーブ8iは燃料ガス電極層の電位を示している。この図からわかるように酸化ガス電極層の方の方が燃料ガス電極層の方に分極に比べて大きく、とくに軽負荷時の分極電圧の増大が酸化ガス電極層において著しい。このような原因から電解質の量の減少に基づく電池電圧の低下傾向も、負荷時、無負荷時を逐して酸化ガス電極層側の起電力低下が主因であり、従って本発明方法においては分離部分13を酸化ガス電極層3側に設けるのが有利である。

なお、第2図(ハ)は分離部分12,13を燃料、酸化

両ガス電極層2, 3に設けて電圧測定用のスイッチ21, 22を設けた場合、第2図例はさらにマトリックス層1にも分離部分1aを設けた場合の本発明方法の構成原理を例示したものである。

【発明の実施例】

以下本発明実施例を図を参照しながら詳しく説明する。第5図および第6図は本発明方法をいわゆるリブ付き電極基板構造の燃料電池に実施する際の電池の構成を示すもので、第5図には電極層部のみが部分斜視図で、第6図には単電池が縦断面図で示されている。この例における電極層部は、第5図に示すように複数の反応ガス供給用の溝3aを備えた透気性の電極基板3dと、図ではその下面に設けられたガス拡散性で電気化学的活性物質を含む活性層3cとからなっており、前述の第1図に対応して電極層の分離部分13が酸化ガス電極層側に設けられたものである。前述の欠所3bは、従って電極基板3dと活性層3cの双方について設けられており、これに対応して分離部分13も電極基板3dと活性層3cとからなっており、かつその溝13a

も分離部分13が欠所に詰められたとき、残余部分3aの溝3aと連続するように設けられている。また、分離部分13の左方の山部13fの幅は、残余部分3aの溝間の山部3fの幅約半分になっており、第6図のように組立てられたとき部分電池10における溝13aの位置が残余部分の溝3aの位置とほぼ均等になるように配置されている。

単電池の組立状態を示す第6図には、この酸化ガス電極層部のほかにその下方のマトリックス層1と、および酸化ガス側と同様に活性層2cと電極板2dとからなり、ただし分離部分が設けられていない燃料ガス電極層分離部2とが示されており、該両電極層部2, 3を上下から挟む非透気性の平坦なセパレータ板も示されている。実際の燃料電池は、公知のように図示の単電池の上下方向に多数積層された積層体として構成されるが、本発明の実施に必要な部分電池は該積層体中に1個ないしは要所に分布して少数個作り込むことでよい。酸化ガス、例えば空気は該積層体の図の前後の側面から溝3a, 13aに流通され、電極基板3d, 13dの

内部を透気して酸化ガス側の活性層3c, 13cに達する。同様に燃料ガスFは積層体の図の左右の側面から溝2aに入り、電極基板2d内を透気して燃料ガス側の活性層2cに達する。

同図には、マトリックス層1への電解質補給手段40が電極基板3dの部分電池10とは反対側の図の左方に示されており、図示のように基板3dに設けられた凹所として形成された電解質溜まり41に電池の側面からこの電解質溜まり41に開口する電解質補給管42を介して電解質を注入できるようになっている。この電解質溜まり41はその底の連通孔44を介してマトリックス層1に連通しており、補給時に電解質溜まり41に注入された電解質はこの連通孔44を補給点として多孔性のマトリックス層1の各部分に広がる。従ってこの補給点から離れた位置のマトリックス層部分が電極層面内で最も早く電解質の不足を来しやすく、図示のように電解質補給点から最も離れた位置に部分電池10を作り込むことにより電解質の不足を早期に検出することができる。

分離部分13の電池への組み込み時には、分離層11を第5図に示した分離部分13の三つの嵌め込み側面を取り囲むように該側面と残余部分3aとの間に介挿する。この分離層は電解質に対して耐久性のあるふっ素樹脂のシートでよく、あるいはばて状の同樹脂を利用してよい。またその上面が導電性のセパレータ板4に接触して残余部分3aと電気接続されないよう、上面に絶縁板14を置いた後にセパレータ板4を積層する。さらに、この例のように部分電池10を電池の周縁部に設ける場合には、電極基板13d内の反応ガスの透気の状態が残余部分3a内における均等になるように、第5図に例示するようにその周縁部を不透気部13bとして構成するのがよい。

電気的な測定手段としては、分離部分13の側面からリード31を第6図に示すように立て込み等の手段で引き出すとともに、残余部3dからのリード32はそれと同電位の上方のセパレータ板4から、また対向する燃料ガス電極2側からのリード33も同様に下方のセパレータ板4から引き出す。これ

らのリード31~33は図示される電池積層体側面に取付けられるマニホールドを絶縁的にかつ氣に貫通して電池外に引き出され、該電池外において開閉スイッチ21がリード31, 32間に接続され、リード31, 33間の電池電圧Vが測定される。なお、第5図に示すように電極基板3d, 13dの電池の側面となる周縁部にはシール層3e, 13eが設けられて反応ガスの電池側面への漏出が防止され、同様にマトリックス層1の周縁部にもパッキン1bが設けられて電解質の電池側面への漏出が防止される。

第7図は本発明方法をいわゆるリブ付きセパレータ構造の燃料電池に実施する際の電池の構成を示すもので、単電池の要部が縦断面図で示されている。また、図示の例では電極層2, 3の分離部分12, 13は燃料ガス、酸化ガス双方の側に設けられていて、それぞれ残余部分とは分離層11, 11を介して隔てられている。非透氣性のセパレータ4はその両面に互いに直交する多数の溝4a, 4bを備えており、燃料ガスFと酸化ガスAとはそれぞれ、

この溝4a, 4bから燃料ガス電極層2とその分離部分12および酸化ガス電極層3とその分離部分13に供給される。電極層の分離部分12, 13はセパレータ4からは絶縁板14によって電氣的に絶縁されており、さらに電池の周縁部側においてはこの絶縁板14と分離部分12, 13との間には板状のリード31, 34が介挿されていて分離部分12, 13の電位が電池の側面へ導出されている。電極層2, 3の残余部分の電位はこれと導電的に接触している導電性のセパレータ4から導出できるので、図示のように残余部分12, 13の上下のセパレータ4, 4の電池側面に例えば立て込まれたリード32, 33が設けられる。開閉手段としてのスイッチ21, 22はそれぞれこれらのリード31, 32および33, 34間を電池の運転時には相互接続するが、電解質保持量の監視のための測定時には図示のように開かれて、リード31, 34間の電圧が部分電池10の電池電圧Vとして測定される。なお、この場合の電極層2, 3はマトリックス層1とともに周縁部を共通のシール層で囲まれた電池の積層単位体として構成される

ことが多いので、前述の分離層11もこの単位体の中に作り込んでおくのがよい。分離層11は耐腐蝕性をもつふっ素樹脂系のシートでよく、同樹脂系の接着剤を用いて前述のシール層1bの成形時に電極層とマトリックス層に接着して単位体の中に作り込むことができる。

第8図は燃料電池の電極層面内にハッチング部で示された分離部分を設ける位置に関する若干の態様を例示するもので、電解質補給点44と反応ガス供給のための溝3eの配置も示されている。同図(a)の例では細溝状の電解質補給点44が配された電極面の左側とは反対側に部分電池10が配され、その中の溝13eは残余部の溝3eとは独立して設けられている。同図(b)の例では電解質補給点44, 44が電極面内の対角線の隅部に2箇所設けられているので、部分電池10は面内の中央部を横切るように配されている。同図(c)の例では電解質補給点44が電極面内の一つの隅部に設けられており、部分電池10はこれから最も離れた対角線の他の隅部に配設され、その溝13eは残余部の溝3eと連続して設け

られる。

本発明方法の実施に際しての電氣的な測定回路例が第9図に示されており、これは第2図(a), (b)の部分電池10の配設例に対応するものである。この図では互いに直列接続された単電池が100, 101, 102で示されており、この内の単電池100に部分電池10が設けられている。開閉手段としてのスイッチ21, 22は前述のように電池の運転中は常時閉とされるので部分電池10も単電池100の一部として発電作用を営んでおり、これによって部分電池10のマトリックス層内の電解質の保持状態が単電池100, 101, 102内における同じ状態に置かれる。測定開始に当たっては、燃料電池の運転を停止する必要は全くなく、単にスイッチ21, 22を開いて前述のリード31, 34間の部分電池10の電池電圧Vを電圧計35によって測定することによい。この電池電圧としては、前述のように開路電圧V_o、すなわち部分電池10に単に電圧計35を接続した状態での電圧V_oを測定するのがマトリックス層内の電解質の保持状態を鋭敏に知る上で有利である。し

かし、電解質の保持状態が良好な場合の電池の閉路起電力は1ボルトまたこれを若干上回ることがあり、この高い起電力状態をあまり長い間保持しておくと、電極層とくに酸化ガス電極層側で酸化が進み、電極層内の活性物質の劣化ないしは腐食が生じる恐れもあるので、図では図線で接続関係を示された電池負荷としての高抵抗36と要すれば電流計37を接続して電池の発生電圧を危険限度内例えば0.9ボルト以下に抑えておくことができる。また、電池のマニホールド外に導出されるリードの断線事故に備えて、高抵抗36をあらかじめマニホールド内で部分電池に並列接続しておくのも一法である。部分電池に該負荷を掛けた状態での測定は、とくに酸化ガス電極層側の電圧を重視する場合には、前に第4図で説明した酸化ガス電極層側の分極状態を知る意味合いもあり、目的によっては閉路電圧の測定よりも有利となることもある。

公知のように電池電圧は温度の関数であり、従って本発明方法の実施に当たって得られる測定値

の必要ありと判定される。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明方法は従来あまり適切な手段がなかった電解質補給が必要な時期を知るため、マトリックス形燃料電池内の電解質の保持量を監視する上で有効かつ実用的な方法を新しく提供するものである。本発明のこの目的上とくに有利な点は、監視時の測定のために電池の運転を停止ないし中断する必要が全くなく、むしろ中断をしない方が測定を正確に行えることであって、これによって燃料電池の運転経済上多大の利益が得られるとともに、監視測定をきめ細かく行なって電解質の保持量を経時的に正確に把握することができ、電池の運転信頼性を向上することができる。また、本発明方法における測定対象となる部分電池は、前述のように電極層面内の電解質補給点との関係において最も有利な位置に任意選択することができ、かつその面積も任意に選ぶことができるから、マトリックス層内の電解質の不足を電極層面内の全面に亘って監視をするよりも

も電池の運転温度の影響を受ける可能性はある。しかし、実用的な燃料電池はよつう定負荷状態で運転され、かつその冷却手段等も精密に温度制御されているので、電池の運転温度は変動がほとんどない。これに加えて、本発明方法では前述のように電気的測定のために電池の運転を中断する必要はないので、測定中の電池温度も周囲の準電池が全て運転状態にあるので、測定期間中の部分電池の温度の変動を考慮する必要はない。このような理由で、本発明方法の場合は測定値の温度補正をする必要は実際上ないが、運転条件により電池温度が変動しやすい場合には、部分電池の温度は公知の手段で測定して温度補正をすることができる。電池電圧の温度依存性は理論的にも実験的にも確立されており、温度補正に不確実な要素が混入するような危険は極めて少ない。

以上のようにして得られた電池電圧の測定値、あるいは場合によりその温度補正された補正後の測定値は、実験的に定められた電池電圧の下限値と比較され、これを下回ったときに電解質の補給

早期に知ることができる。

本発明方法の他の特徴は、上述の説明から容易にわかるように部分電池内の電極層の面積によっては測定値が本質的に変化しない点であって、これによって上述の部分電池の位置や面積を適切に選んで最も有用な情報を早く知ることができる利便が得られる。なお、本発明方法の原理は、当初に説明したように電解質の量が漸次減少した際、反応ガスとくに燃料ガスとしての水素がマトリックス層内を微量だが酸化ガス電極側に流れその起電力を低めることを利用したものであるが、かかる微量の流れ水素分子は酸化ガス側のガス通路に出る前に必ず酸化ガス電極層を運ってその発生起電力に影響を与えるので、検出もれを生じるようなことがないのはもちろん、酸化ガス側への燃料ガスの漏入を微量分析して漏れを検出するよりも實際上の漏れに至らない前兆をより鋭敏に捉えることができ、従ってその検出時期が早い利点がある。

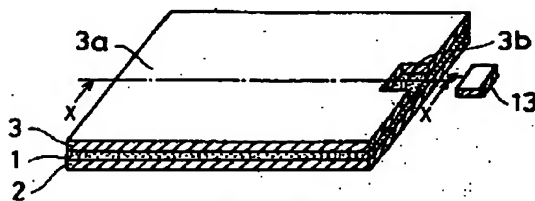
4. 図面の簡単な説明

図面はすべて本発明方法の内容を説明するためのものであり、第1図は本発明の構成原理を示すための部分電池を設けられた単電池内の要部の概図、第2図は部分電池の若干の基本成例を示す単電池の要部の縦断面図、第3図は本発明方法の原理を説明するための電池電圧と反応ガス濃度との経時変化を示す運転試験結果のグラフ図、第4図は同じく原理説明のための燃料ガス電極層と酸化ガス電極層との分極特性を例示するグラフ図、第5図および第6図は本発明方法をリブ付き電極基板構造の燃料電池に適用した実施例における部分電池の構成を示すもので、内第5図は電極層の要部の斜視図、第6図は単電池の縦断面図である。第7図は本発明方法をリブ付きセパレータ構造の燃料電池に適用した実施例における部分電池の構成を示す単電池の要部の縦断面図、第8図は部分電池の電極層面内の若干の配置例を示す配置図、第9図は本発明方法の実施のための電気的測定回路を示す回路図である。図において、

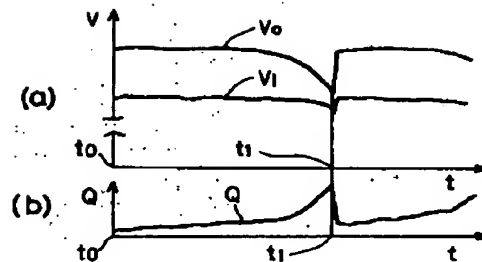
1:マトリックス層、 2:燃料ガス電極層、

3:酸化ガス電極層、3a:残余部分、4:セパレータ、10:部分電池、11:分離部分を残余部分から分離する分離層、12, 13:分離部分、20:開閉手段、21, 22:開閉手段としてのスイッチ、30:電池電圧測定手段、31:電圧測定手段としての電圧計、40:電解質補給手段、44:電解質の補給点、A:酸化ガスとしての空気、F:燃料ガス、である。

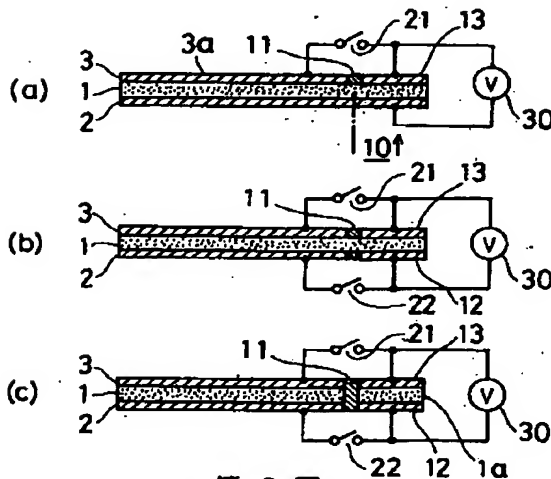
FIG. 1



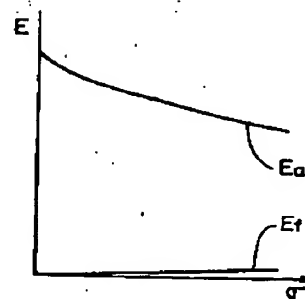
第1図



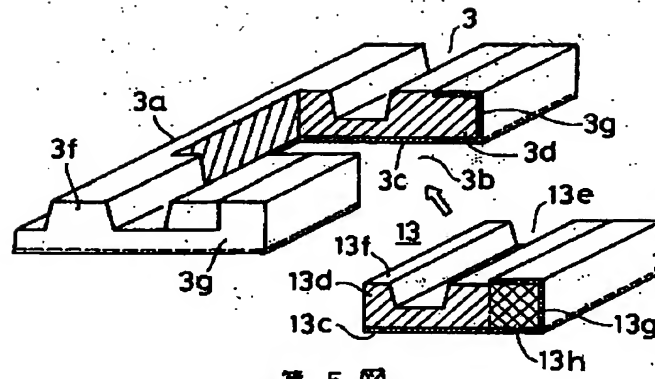
第3図



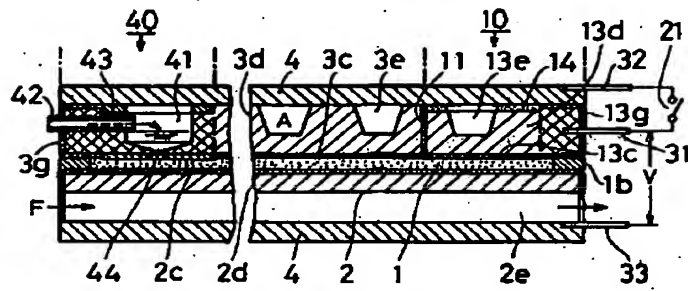
第2図



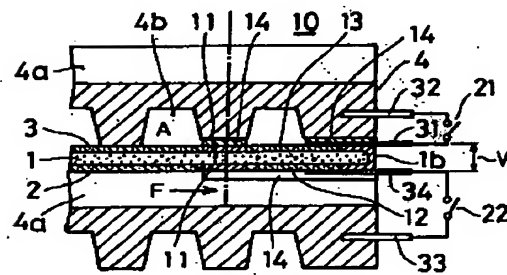
第4図



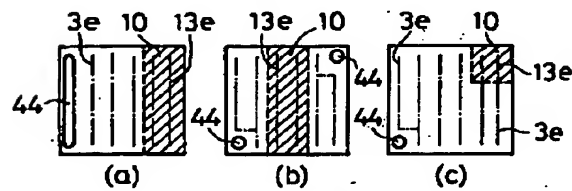
第 5 図



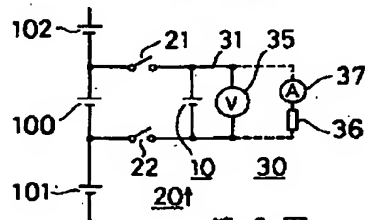
第 6 図



第 7 図



第 8 図



第 9 図